WO 2005/000025 PCT/EP2004/006649

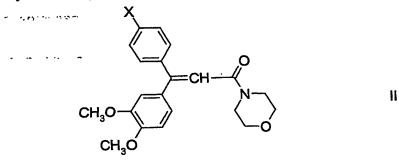
Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen

Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

10 und

2) ein Acrylsäuremorpholid der Formel II,



in der X für Chlor oder Fluor steht,

15

20

25

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Reispathogenen mit Mischungen der Verbindung I mit den Verbindungen II und die Verwendung der Verbindung I mit den Verbindungen II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

Die Verbindungen II, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze sind ebenfalls aus der Literatur bekannt (EP-A 120 321). Die Verbindung II, in der X für Chlor

10

15

20

25

30

steht, 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon (IIa), ist unter dem common name "Dimethomorph" seit langem als Fungizid gegen *Oomyceten* im Kartoffel- und Gemüsebau im Markt etabliert. Die Verbindung II, in der X für Fluor steht, 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-morpholin-4-yl-propenon (IIb), ist unter dem common name "Flumorph" ebenfalls bekannt (EP-A 860 438). Die Verbindungen IIa und IIb liegen als E,Z-Isomerengemische vor.

2

$$\begin{array}{c|c} CI & & & & \\ \hline \\ CH_3O & & & \\ \hline \\ CH_3O & & \\ \hline \\ CH$$

Mischungen von Triazolopyrimidinderivaten mit Dimethomorph sind allgemein aus EP-A 988 790 bekannt. Die Verbindung I ist von der allgemeinen Offenbarung dieser Schrift umfässt, ist jedoch nicht explizit erwähnt. Die Kombination der Verbindung I mit den Verbindungen II ist daher neu.

Die aus EP-A 988 790 bekannten synergistischen Mischungen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, wie z. B. Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben.

Aufgrund der speziellen Kultivierungsbedingungen von Reispflanzen bestehen deutlich andere Anforderungen an ein Reisfungizid als an Fungizide, die im Getreide- oder Obstbau angewandt werden. Gravierende Unterschiede bestehen in der Anwendungsmethode: In Reiskulturen wird das Fungizid üblicherweise direkt bei, oder kurz nach der Aussaat auf den Boden ausgebracht. Das Fungizid wird über die Wurzeln in die Pflanze aufgenommen und im Pflanzensaft in der Pflanze zu den zu schützenden Pflanzenteilen transportiert wird. Eine hohe Systemik ist daher für Reisfungizide essentiell. Im Getreide- oder Obstbau hingegen wird das Fungizid üblicherweise auf die Blätter oder die Früchte appliziert, daher spielt in diesen Kulturen die Systemik der Wirkstoffe eine erheblich geringere Rolle.

Auch sind in Reis andere Pathogene typisch als in Getreide oder Obst. *Pyricularia* oryzae und Corticium sasakii (syn. Rhizoctonia solani) sind die Erreger der bedeutendsten Krankheiten von Reispflanzen. Rhizoctonia solani ist das einzige landwirtschaftlich bedeutende Pathogen innerhalb der Unterklasse Agaricomycetidae. Dieser Pilz befällt die Pflanze nicht wie die meisten anderen Pilze über Sporen, sondern über eine Mycelinfektion.

Aus diesem Grund sind Erkenntnisse zur fungiziden Wirkung von Getreide- oder Obstbau nicht auf Reiskulturen übertragbar.

- Im Hinblick auf eine wirkungsvolle Bekämpfung von Reispathogenen bei möglichst geringen Aufwandmengen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen die Schadpilze zeigen.
- Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Reispathogene mit den eingangs definierten Mischungen erheblich besser bekämpfen lassen, als mit den aus EP-A 988 790 bekannten Dimethomorph-Mischungen. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Reispathogene besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

Bevorzugt setzt-man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und IIa, bzw. IIb ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge-wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Fungizide ausgewählt aus der folgenden Gruppe in Frage:

25

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder
 Streptomycin,
 - Azole wie Bitertañol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalili Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimenol, Triffumizol, Triticonazol,
 - Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
 - Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,

15

- Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenamimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, KIF 230, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferoxychlorid, Kupferhydroxid, Kupferoxychlorid-sulfat,
 Kupfersulfat, Kupferoxychlorid-sulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- 10 Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
 - Schwefel
 - Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
 - Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl,
 Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
 - Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolylfluanid
- 20 Zimtsäureamide und Analoge wie Flumetover.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein Weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV beigemischt.

25 Als Komponenten III und ggf. IV kommen davon insbesondere die Strobilurine, Dithiocarbamate, Kupferfungizide und die genannten sonstigen Fungizide in Frage.

Mischungen der Verbindungen I und II mit einer Komponente III sind bevorzugt.

30 Besonders bevorzügt sind Mischungen der Verbindungen I und II.

Insbesondere bevorzugt sind Mischungen der Verbindung I mit Dimethomorph (Ila).

Die Mischungen der Verbindungen I und IIa, bzw. IIb bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und der Verbindungen IIa, bzw. IIb zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen Reispathogene aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten und Basidiomyceten. Sie weisen hohe Systemik auf und können daher zur Saatgutbehandlung, wie auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung von Schadpilzen an Reispflanzen und an deren Saatgut, wie Bipolaris- und Drechslera-Arten, sowie Pyricularia oryzae. Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung des Reisbrandes, der durch Pyricularia oryzae verursacht wird.

5

10

15

Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Kombination der Verbindungen I und II auch zur Bekämpfung anderer Pathogene geeignet, wie z. B. Septoria- und Puccinia-Arten in Getreide und Alternaria- und Boytritis-Arten in Gemüse, Obst und Wein.

Die Verbindungen I und die Verbindungen IIa, bzw. IIb können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindung-I und die Verbindungen II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100 1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 angewandt.

Die Komponenten III und ggf. IV werden gewünschtenfalls im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu der Verbindung I zugemischt.

20

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 1500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 25 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

30

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100kg; Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100kg, insbesondere 5 bis 100 g/100kg verwendet.

35

40

Bei der Bekämpfung für Reispflanzen pathogener Schadpilze erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Sämlinge, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen: der Pflanzen. Bevorzugt erfolgt die Applikation der Verbindungen gemeinsam oder getrennt durch Granulatapplikation oder Bestäuben der Böden.

10

15

20

25

Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalingund Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins-bzwi-der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkyl-30 arylpolyetheralkohole; Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldis-35 persionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

15

10

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

20

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

- A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)
- 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungs-25 mittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.
 - B) Dispergierbare Konzentrate (DC)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergier-30 mittels z.B. Polyvinŷlpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.
 - C) Emulgierbare Konzentrate (EC)
- 15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzol-35 sulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
 - D) Emulsionen (EW, EO)
- 40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzol-40 sulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer

WO 2005/000025 PCT/EP2004/006649

8

Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emul-

sion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

- E) Suspensionen (SC, OD)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.
- F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)
 50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein
 gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als
 wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung
 in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
 - G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
 75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt-sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
 - 2. Produkte für die Direktapplikation

H) Stäube (DP)

15

20

25

30

35

- 5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man-erhält dadurch ein Stäubmittel.
- I) Granulate (GR, FG, GG, MG)
 0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.
- J) ULV-Lösungen (UL)

 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.
- Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Ver-

wendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden; wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

20

25

30

35

15

5

10

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln zugemischt werden, was üblicherweise im Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1 erfolgt.

Die Verbindungen Fund II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL-(Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxy-

lierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel - Protektive Wirksamkeit gegen Reisbrand verursacht durch

5 Pyricularia oryzae

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für sechs Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet.

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

20 $W = (1 - \alpha/\beta)^{-1} 100$

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %
- 25 Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.
- Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und behande.
- der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz
 des Wirkstoffs A in der Konzentration a

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Als Vergleichsverbindungen wurden die von den in EP-A 988 790 beschriebenen Dimethomorph-Mischungen bekannten Verbindungen A und B verwendet:

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration	Wirkungsgrad in % der	
Delopici	VIIKSton	in der Spritzbrühe [ppm]	unbehandelten Kontrolle	
1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(90% Befall)	
2 、	- Captagramme Land	1 .	11	
3	Ila (Dimethomorph)	4	0	
		0,25	0	
4	Ilb (Flumorph)	4	0	
_ ~		0,25	0	
5	Vergleich A	1	11	
6	Vergleich B	1	22	

10 Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
7	I + IIa 	78	11
8	1 + 11a 1 + 0,25 ppm 4:1	56	11
9	1:4	56	11

10

.

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
10	I + IIb 1 + 0,25 ppm 	44	11

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Tabelle C - Vergleichsversuche - Mischungen bekannt aus EP-A 988 780

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
11	A + lla 1 + 4 ppm 1:4	0	11
12	4:1	11	11
13	B + IIa 1 + 4 ppm 1:4	33	22
14	B + IIa 1 + 0,25 ppm 4:1	22	22

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen gegen Reisbrand durch einen starken Synergismus erheblich besser wirksam sind, als die aus EP-A 988 780 bekannten Dimethomorph-Mischungen, obwohl die Vergleichsverbindungen als Einzelwirkstoffe gegenüber der Verbindung I relativ besser, bzw. vergleichbar wirksam sind.

Patentansprüche⁻

- 1. Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen, enthaltend
- 5 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und

2) ein Acrylsäuremorpholid der Formel II,

$$CH_3O$$
 CH_3O
 CH_3O
 CH_3O

10

in der X für Chlor oder Fluor steht,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 15 2. Fungizide Mischungen, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindungen der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.
 - 3. Fungizide Mischungen, enthaltend als Acrylsäuremorpholid Dimethomorph der Formel IIa

WO 2005/000025 PCT/EP2004/006649

14

- 4. Fungizides Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
- Verfahren zur Bekämpfung von reispathogenen Schadpilzen, dadurch gekenn zeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge der Verbindung I und einer der Verbindungen II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
 - 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 bis 3 in einer Menge von 5 g/ha bis 1500 g/ha aufwendet.
 - 8. Verfahren nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 bis 3 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100kg Saatgut anwendet.

15

- 20 9. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schadpilz *Pyricularia oryzae* bekämpft wird.
 - 10. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100kg.
 - 11. Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.



International Application No
PCT/EP2004/006649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/90 (/(A01N43/00.37.39)						
//(A01N43/90,37:38)						
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	ation and IPC				
B. FIELDS SEARCHED						
IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification AO1N	on symbols)				
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields searched				
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data base	se and, where practical, search terms used)				
EPO-In	ternal, WPI Data, CHEM ABS Data	· ·,				
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages Relevant to claim No.				
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMIC 29 March 2000 (2000-03-29) paragraphs '0001!, '0010!, '001					
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.				
° Special c	ategories of cited documents:	*T* later document published after the International filing date				
'A' docum	nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the				
"E" earlier filing	r document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to				
which	nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention				
O docum	*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *O* document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled					
later	later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family					
Date of the	e actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report				
	16 August 2004	30/08/2004				
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer				
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bertrand, F				



Information on patent family members

International Application No PCT/EP2004/006649

Patent document cited in search report		Publication date	. Patent family member(s)		Publication date
EP 0988790	Α	29-03-2000	AT	240648 T	15-06-2003
			DE	69908052 D1	26-06-2003
			DE	69908052 T2	27-11-2003
			DK	988790 T3	22-09-2003
			EP	0988790 A1	29-03-2000
			ES	2203021 T3	01-04-2004
			PΤ	988790 T	31-10-2003
			SI	988790 T1	31-10-2003



Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006649

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
A. KLASSIF IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N43/90		
	//(A01N43/90,37:38)		
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi	fikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole A01N)	
Recherchler	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	elt diese unter die recherchierten Gebiete fallen	
Während de	or internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)	
EPO-In	ternal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile Betr. Ans	oruch Nr.
Α	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID 29. März 2000 (2000-03-29) Absätze '0001!, '0010!, '0017!	CO) 1-11	
	· . ———————————————————————————————————		
			•
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber i	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständr Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zug Theorie angegeben ist	mit der nis des der
"L" Veröffe	idadatum unulffantliski	X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beans kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als r erfinderischer Tättigkeit beruhand betrechtet werden.	neu oder auf
ausge "O" Veröffe	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen hezieht	kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend bei werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehr Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung geb diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist	rachtet eren anderen
dem	beansprounen Filoniaisdalum veronemiliciit worden ist	& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie is	
	Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenbericht	\$
	l6. August 2004	30/08/2004	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bertrand, F	



Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/006649

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0988790	Α	29-03-2000	AT DE DE DK EP ES	240648 T 69908052 D1 69908052 T2 988790 T3 0988790 A1 2203021 T3 988790 T	15-06-2003 26-06-2003 27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000 01-04-2004 31-10-2003
			SĪ	988790 T1	31-10-2003